

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004657

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-067297
Filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2005年 3月10日

出願番号 Application Number: 特願2005-067297

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

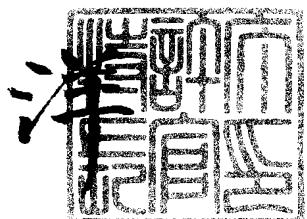
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出願人 Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

2005年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2005000865
【提出日】 平成17年 3月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01N 1/22
G01N 25/20
C04B 35/00
B01J 23/38

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 申 ウソク

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 伊豆 典哉

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 松原 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98
独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内

【氏名】 村山 宣光

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所 産学官連携部門中部
産学官連携センター 担当者 濱川浩司 電話番号 052-
736-7047

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004-201213

【出願日】 平成16年 7月 7日

【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「平成16年度水素安全利用等基盤技術開発」、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 220262

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抗体の微細パターンを形成する方法であって、(1)触媒又は抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことを特徴とする上記微細パターン形成方法。

【請求項 2】

原料の粘度が0.001から100Pa·sの範囲である、請求項1に記載の微細パターン形成方法。

【請求項 3】

ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係が互いに接触せず、且つ、衝撃を最小限にして吐出することで、圧力及び衝撃に弱い構造の基板上に微細パターンを形成する、請求項1に記載の微細パターン形成方法。

【請求項 4】

ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係を調節して、基板表面形状に凹凸がある基板の溝底の特定部分に、機能性材料を塗布する、請求項1に記載の微細パターン形成方法。

【請求項 5】

可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ素子であって、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材を形成する際に、(1)触媒又は抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことにより作製したことを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項 6】

熱電変換材料からなる高温部と低温部を有する構造を複数個直列に接続されてなる、熱を電気に変換する熱電発電器であって、その発熱部を形成する際に、(1)触媒又は抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、(2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、(3)それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことにより作製したことを特徴とする熱電発電器。

【請求項 7】

酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することにより、触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、請求項5に記載のガスセンサ素子。

【請求項 8】

酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することにより、触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、請求項6に記載の熱電発電器。

【請求項 9】

上記微細パターンに使われる触媒粉末の作製又は触媒ペーストの作製において、金属の

塩化物と酸化物粉末を有機物分散材と混合し、150℃から300℃までの温度で加熱処理する、又は粒子径がナノメートルの金属と酸化物粉末を混合することでナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成する、請求項1に記載の微細パターン形成方法。

【請求項10】

上記微細構造が制御されたままの状態で塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした、請求項5に記載のガスセンサ素子。

【請求項11】

上記微細構造が制御されたままの状態で塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした、請求項6に記載の熱電発電器。

【請求項12】

上記ガスセンサ素子において、熱電変換原理を用いることで、ガス検出濃度範囲が1 ppm以下から5%以上の可燃性ガスを容易に検知可能な、請求項7に記載のガスセンサ素子。

【請求項13】

結晶性及び微細構造が制御されたままの状態で塗布できる抵抗体パターン形成をメンブレンのようなマイクロ素子構造に集積適用することで、抵抗体材料の特性を活かして、低温動作でもガス応答速度が速い、微細パターンを形成する、請求項1に記載の微細パターン形成方法。

【請求項14】

触媒材又は抗体の微細パターンが、所定の結晶性及び／又は微細構造が制御されたままの状態で基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とするガスセンサ素子。

【請求項15】

触媒材又は抗体の微細パターンが、所定の結晶性及び／又は微細構造が制御されたままの状態で基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とする熱電発電器。

【書類名】明細書

【発明の名称】微細パターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能性材料の3次元的な微細パターン形成技術に関するものであり、更に詳しくは、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抗体の微細パターンを形成する方法及び該方法で形成した微細パターンを有するガスセンサ及び熱電発電器に関するものである。本発明は、ガスセンサ及び熱電発電器の技術分野において、その基板上に機能性材料の微細パターンを形成する際に、その所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することを可能とする微細パターン形成方法及びその応用製品を提供するものである。本発明は、例えは、導電性材料のパターン形成による導電配線パターンの形成、触媒材料のパターン形成によるガスセンサへの応用等、広汎な分野で利用可能な技術として有用である。

【背景技術】

【0002】

機能性材料の微細パターンの作製には、ゾルゲル法を用いたコーティング、又は薄膜プロセスで基板上に薄膜を作製し、必要な部分を半導体プロセスで用いて残す方法が多数提案されている。これらの方法で用いられるパターン形成手法である、所謂、フォトリソグラフィー方法は、マスクによる部分的な露光による微細なパターンを形成する方法である。しかし、これらの他にも、特にマスクを使わずに微細パターンを形成する代表的な技術があり、例えは、スクリーン印刷、又はインクジェットがあげられる。

【0003】

従来、機能性材料のパターンは、粉末状の粒子を主成分とするペーストをスクリーン印刷法によって基板上に塗布し、乾燥後に焼成する手法を用いて形成されていた。この機能性材料としては、例えは、導電性の配線、半導体セラミックスであるガスセンサ材料、焼成後に基板と素子を接着した部材、プラズマディスプレイパネルの蛍光体材料等が例示される。また、インクジェット法も、近年において、微細パターン形成手法として利用され始めた新しい技術である。

【0004】

しかしながら、パターンの微細化が進むにつれ、スクリーンマスクの伸縮・位置決め誤差などの原因で高精度の塗布が困難になってきた。微細パターンの場合、スクリーンの作製が困難であり、量産の場合、耐久性問題が発生しやすい。更に、粘度が低いとパターンが難しくなるため、ペーストの粘度に制限がある。インクジェットは、使用可能な粘度範囲が約5—50mPa·sであり、非常に狭い。更に、粒子状物質を含むペーストとなると、粒子サイズの制限が多く、応用範囲が狭い。更に、スクリーン印刷法、又はインクジェット法は、平面上のパターン形成は可能であるが、3次元的な構造体へのパターン形成は困難である。

【0005】

例えは、基板表面形状に凹凸があって、その溝底の特定部分に機能性材料の微細パターン形成することは、スクリーン印刷、インクジェット印刷、薄膜蒸着方法では、何れも困難である。基板の一部をエッチングし、その溝底の特定部分に触媒薄膜を微細パターンとして形成し、その発熱から温度差を作つて、熱電変換材料により発電するシステムの場合でも、薄膜蒸着方法を用いるため、その溝底に微細パターンを精度を高く形成することが難しい。更に、薄膜蒸着で触媒を形成する場合、ナノ粒子を原料とする高性能の触媒パターンを形成することが難しく、性能の悪い触媒パターンになりやすい。そのため、触媒反応を引き起こすために、ヒータ加熱を必要とする等の問題があった。

【0006】

一方、ディスペンサ技術を活用し、微細パターンを作製することが試みられている。従来、ディスペンサは、エポキシ系接着剤、導電性接着剤等を含む各種の接着剤、又はグリ

ース、オイル等の各種潤滑剤等の塗布によるパターン形成方法として用いられている。最近は、ディスプレイパネルの製造において、蛍光体の塗布等にも用いられるようになっている（特許文献1）。更に、ディスペンサを用いて、誘電体材料を塗布して、その微細なパターンを形成した報告例もある（非特許文献1）。しかし、これらは、単純に材料を塗布する手段としてディスペンサを利用したものである。

【0007】

このように、従来、ディスペンサは、微細加工の分野における材料の塗布手段の一つとして利用されている事例はあるものの、例えば、材料の3次元的微細構造を原理とする特定の機能性を発揮する材料を用いる場合、その機能性材料の原料ペーストの主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造を制御して設計、調製し、これを、その所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターン化することを可能とする微細パターン形成技術として利用することは、全く考えられていなかった。

【0008】

【特許文献1】特開2003-317618号公報

【非特許文献1】J. E. Smay, Langmuir 2002, 18, 5429

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、ガスセンサ及び熱電発電器において、基板上に形成するための、予め設計し、調製した機能性材料の組成、粒子形状及びその分布状態を含む所定の微細構造を、その所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する技術を開発することを目標として銳意研究を重ねた結果、ディスペンサを利用した特定の構成を採用することで所期の目的が達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、ガスセンサ及び熱電発電器の基板上に触媒又は抵抗体の原料の機能性材料の3次元的な微細パターンを形成する方法及び該方法を使用して作製された微細パターンを構成要素として含むガスセンサ及び熱電発電器を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抵抗体の微細パターンを形成する方法であって、1)触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、3)それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことを特徴とする上記微細パターン形成方法。

(2) 原料の粘度が0.001から100Pa·sの範囲である、前記(1)に記載の微細パターン形成方法。

(3) ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係が互いに接触せず、且つ、衝撃を最小限にして吐出することで、圧力及び衝撃に弱い構造の基板上に微細パターンを形成する、前記(1)に記載の微細パターン形成方法。

(4) ディスペンサの吐出部のノズル先端と基板の相対的な位置関係を調節して、基板表面形状に凹凸がある基板の溝底の特定部分に、機能性材料を塗布する、前記(1)に記載の微細パターン形成方法。

(5) 可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ素子であって、被検出ガスと接触して触媒反応を起こす触媒材を形成する際に、1)触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、2)ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を吐出さ

せることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、3) それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことにより作製したことを特徴とするガスセンサ素子。

(6) 熱電変換材料からなる高温部と低温部を有する構造を複数個直列に接続されてなる、熱を電気に変換する熱電発電器であって、その発熱部を形成する際に、1) 触媒又は抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製する、2) ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布する、3) それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことにより作製したことを特徴とする熱電発電器。

(7) 酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することにより、触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、前記(5)に記載のガスセンサ素子。

(8) 酸化物及び触媒を含む機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することにより、触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、前記(6)に記載の熱電発電器。

(9) 上記微細パターンに使われる触媒粉末の作製又は触媒ペーストの作製において、金属の塩化物と酸化物粉末を有機物分散材と混合し、150℃から300℃までの温度で加熱処理する、又は粒子径がナノメートルの金属と酸化物粉末を混合することでナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成する、前記(1)に記載の微細パターン形成方法。

(10) 上記微細構造が制御されたままの状態で塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした、前記(5)に記載のガスセンサ素子。

(11) 上記微細構造が制御されたままの状態で塗布できる触媒パターン形成をメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、その触媒の発熱を最大限高めることを可能とした、前記(6)に記載の熱電発電器。

(12) 上記ガスセンサ素子において、熱電変換原理を用いることで、ガス検出濃度範囲が1 ppm以下から5%以上の可燃性ガスを容易に検知可能な、前記(7)に記載のガスセンサ素子。

(13) 結晶性及び微細構造が制御されたままの状態で塗布できる抗体パターン形成をメンブレンのようなマイクロ素子構造に集積適用することで、抗体材料の特性を活かして、低温動作でもガス応答速度が速い、微細パターンを形成する、前記(1)に記載の微細パターン形成方法。

(14) 触媒材又は抗体の微細パターンが、所定の結晶性及び/又は微細構造が制御されたままの状態で基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とするガスセンサ素子。

(15) 触媒材又は抗体の微細パターンが、所定の結晶性及び/又は微細構造が制御されたままの状態で基板上の所定の位置に形成されていることを特徴とする熱電発電器。

【0011】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の微細パターン形成方法は、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、その基板上に触媒又は抗体の微細パターンを形成する方法であって、触媒又は抗体の原料の機能性材料を、その所定の微細構造を制御して設計、調製し、ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体の原料の機能性材料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布し、それによって、機能性材料の主成分である粒子の形

状及び分布状態を含む微細構造が制御されたままの状態で所定の微細パターンを形成することを特徴とするものである。

【0012】

本発明において、触媒又は抗体としては、好適には、貴金属が分散した酸化物又は結晶質の酸化物、例えは、アルミナ、酸化スズ等が例示されるが、これらに制限されるものではない。また、本発明において、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成するとは、例えは、粒子サイズがナノメートルの大きさで、貴金属が分散された酸化物、又は結晶質の酸化物の粒子からなる所定の微細構造を有する機能性材料を、その微細構造を維持して微細パターン化することを意味する。また、本発明において、ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抗体を吐出させると、例えは、ディスペンサを用いて、触媒又は抗体の原料を、微細な電極の上、又はメンブレン等の特定の部分に選択的に形成することを意味する。

【0013】

本発明では、素子に発生した局部的な温度差を信号源、又は電力源とする素子の構成要素の一つである触媒部材の形成が、ディスペンサを用いた方法で行われ、また、触媒の性能を高めるために、触媒の原料となるペーストの粒子サイズがナノメートルレベルのものが用いられ、所定の形状、構造、及び微細構造を持つ微細パターンが形成される。本発明では、それらの具体的な構成は、素子の形状、構造、利用目的等に応じて任意に設計することができる。

【0014】

可燃性ガス燃料と空気の混合ガスを触媒反応によって発熱すると、熱と光が発生する。この燃焼反応の発熱によって発生する局部的な温度差を、熱電変換材料を利用して電気エネルギーに変えることができる。本発明では、触媒の形成においてディスペンサを使用することで、より高性能のガスセンサ又は熱電発電器を提供することができる。本発明では、例えは、安定した触媒反応による温度差発生を促すため、シリコン基板上に厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のメンブレンに乗せた構造とし、それにより、素子の熱容量を低減するとともに、基板への熱伝達を極限まで低減し、素子の応答性を向上させることを可能である。

【0015】

本発明では、この燃焼反応の発熱によって発生する局部的な温度差を、熱電変換材料を利用して電気エネルギーに変えて、これを動力源として利用するためのシステムである燃焼熱電発電器素子又は熱電式ガスセンサを提供することができる。近年、携帯電子機器、小型医療機器、自立ロボット技術の発達とともに、リチウム電池に代わって、数ワット級の超小型エネルギー源が必要とされ、マイクロ燃焼熱電発電器は、マイクロタービン等とは異なり駆動部がないため、小型で信頼性の高い、このマイクロ燃焼熱電発電器を用いた超小型発電システムの開発が望まれている。ガスセンサの場合でも、ドリフトが少なく、簡単な電気回路で、高性能のガス検出が可能である、熱電式ガスセンサの実用化が望まれている。

【0016】

本発明では、ペースト状に素子表面に形成してから加熱処理して焼成することで、最終的な触媒の構造が、酸化物のナノ粒子と、更にその表面に数ナノメートル大きさの貴金属が分散された複合体となるように、原料のペーストを調製する。即ち、触媒は、ペースト状の材料を素子表面に形成してから加熱処理して焼成することで、最終的な触媒の構造が、酸化物のナノ粒子と、更に、その表面に数ナノメートルの大きさの貴金属とが分散された複合体となるように、予め原料配合及びそれらの微細構造を設計し、原料のペーストを調製する。酸化物のナノ粒子としては、例えは、アルミナ、シリカ、酸化スズ、貴金属としては、例えは、Pt、Pd、Au、微細構造としては、例えは、酸化物の表面に金属のナノ粒子が所定の分散状態で分散されている構造が例示されるが、これらに制限されるものではない。

【0017】

触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレンの上に触媒が形成される。本発明において、ディスペンサを用いる利点としては、種々のニードル径の選択が可能であり、格子状など複雑な形状の触媒パターンを容易に作製できること、また、機械的強度に劣る薄い膜上にも塗布することができ、基板形状に捕らわれず幅広い応用が可能であること、この新型触媒を用いることで、デバイスの室温作動が可能となること、等が挙げられる。

【0018】

本発明の方法を利用することにより、図1に示したように、凹凸のある素子表面でも、複雑な形状のパターンが形成できる。図2には、メンブレンの上部に触媒パターンを形成した模式図を示してある。燃料ガスの流れを素子の下面のエッチングされた所とすると、触媒は、メンブレンの下面に形成しなければならないが、その場合、図1のようなパターン形成が可能なディスペンサ方法が最も優れた生産性を持つと考えられる。よりきれいで細い線を塗布することで、上記のパターン以外の触媒パターンの形成も可能である。例えば、ラインを垂直に重ね書きすることで、格子状の触媒を描くことも可能と考えられる。また、線幅はノズルの内径を小さくすることと、吐出量を減らすことで達成できる。

【0019】

従来の薄膜プロセス法、スクリーン印刷法、インクジェット法による微細パターン形成方法では、例えば、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成することは困難であった。しかし、本発明の方法では、機能性材料のペーストの主成分である粒子の形状及び分布状態を含む所定の微細構造が制御されたままの状態で所定の微細パターンを形成することが可能であり、例えば、機能性材料として、予め微細構造を制御して調製した酸化物と触媒のペーストを用いた場合、その微細構造を完全に維持した形で所定の微細パターンを形成することが可能である。本発明は、機能性材料の高機能性化と微細パターンの高精度化とを同時的に達成することを可能とするものであり、特に、ナノ材料の機能性の発現手段として重要である。本発明は、予め設計、調製した、特定の微細構造を有する機能性材料の原料を、その微細構造を維持して微細パターン化することで、触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電堆を高精度に作製することを可能にするものとして有用である。

【0020】

また、本発明では、微細パターンに使われる触媒粉末又は触媒ペーストの作製において、例えは、金属の塩化物及び酸化物粉末を有機物分散材と直接混合し、パターン形成した後、150°Cから300°Cまでの温度で加熱処理することで、ナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成が可能である。通常は高い温度まで加熱しないと金属塩化物のままのものであり、高温まで加熱すると金属超微粒子が大きくなる問題があった。本発明では、例えは、塩化物と有機分散材を混合して加熱することによって、150°C程度の低い温度でも金属超微粒子として還元され、粒成長を抑えることができる。

【0021】

ディスペンサでパターン形成が可能な応用は触媒だけに限らない。例えは、可燃性ガスと半導体材料との表面反応によって、半導体材料の抵抗変化を検出信号として検出するガスセンサであって、半導体材料の形成に本発明のパターン形成方法を適用することができる。従来の技術では、マイクロ素子への酸化物半導体材料の集積には、スパッタ蒸着のような物理的手法、又はゾルゲル溶液を塗布する化学的な手法が用いられていた。しかし、何れの手法でも、マイクロ素子に集積化した状態では結晶化に進まないため、最終的には加熱処理して結晶化する。このプロセスでは、マイクロ素子に悪影響を及ぼないように極力短時間で低温加熱するため、十分な性能の半導体材料を作製することが難しかった。

【0022】

セラミックス触媒を用いたマイクロ素子は、例えは、0.5 ppmという低濃度の水素ガスを検知することができる高感度センサ素子である。しかし、このマイクロ素子で、ppmレベルの低濃度ガスを検出する場合、その発生電圧は1マイクロボルト程度であり、

信号電圧としては極めて小さい。簡単な電気回路ではノイズ同等となり、信号電圧として使用できないため、ノイズを減らす複雑な回路を必要とする。これに対し、本発明では、例えば、ディスペンサを用いて触媒の微細パターンを形成してマイクロ触媒熱電発電素子を作製した（図2、図3）。この熱電発電素子は、熱電対の直列した熱電堆となって、より電圧を大きくすることが可能であり、図4の1個の熱電対からなるセンサ素子と比較すると、この素子は、20個の熱電対からなる熱電堆（サーモパイプ）であり、この熱電堆をセンサ素子に応用すると、その自発電圧信号を飛躍的に大きくすることができる。

【0023】

熱電変換原理から考えると、単純に熱電対の数分だけ電圧が大きくなるため、20対の熱電体を用いると、1対の熱電素子より20倍大きい電圧信号が得られる。実際の実験でも同じ結果が得られた。図4のセンサ素子の場合、約40°Cの温度差から4mVの電圧を発生した（図6）。熱電堆の場合、約3.2°Cの温度差から約13.4mVの電圧を発生した（表1）。単位温度差当たりの電圧で換算すると、それぞれ0.1mV/°C、4.2mV/°Cとなり、数十倍の電圧信号向上となる。理論予測の20倍と異なる倍数が得られたのは、表面温度計測の誤差によるものであると考えられる。

【0024】

本発明により、熱電堆のパターンは、容易に形成することが可能であり、これをセンサ素子に用いることで、より高感度のガス濃度検知が可能となる。本発明は、結晶性の高い半導体粉末を直接微細パターンとして形成することが可能なため、例えば、ガスセンサの高感度検知、高速応答、等の高性能化が実現できる。

【発明の効果】

【0025】

本発明により、1) 可燃性ガスと反応する機能性材料の微細パターンを、その機能性を最大に發揮させるように、形成することができる、2) 幅広い粘度の原料を利用することが可能である、3) 圧力及び衝撃に弱い構造の上にも微細パターンを形成できる、4) 基板表面形状に凹凸があっても、特定部分に機能性材料の微細パターンを形成できる、5) この方法を用いて、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を利用する熱電式ガスセンサ又は熱電発電器素子の触媒形成が可能である、6) 優れた性能の触媒をそのまま微細パターンとして形成できることから、素子の一部としての触媒性能を画期的に向上させることができる、7) 触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とする、8) 金属の塩化物と酸化物粉末を有機物分散材と混合して加熱処理することで、ナノメートルの金属超微粒子の複合体のパターン形成ができる、9) また、この微細パターンをメンブレンのような熱絶縁構造に適用することで、ガスセンサ素子又は熱電発電器においてその触媒の発熱を最大限高めることができる、10) 従って、ガス検出濃度範囲が1ppm以下から、5%以上の可燃性ガスを容易に検知可能となる、11) 結晶性及び／又は微細構造が制御されたままの状態で塗布できる抵抗体パターン形成をメンブレンのようなマイクロガスセンサ素子構造に集積適用することで、抵抗体材料の特性が活かされ、低温動作でもガス応答速度が速いセンサ素子が得られる、という格別の効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0027】

本実施例では、機能性材料の原料となるペーストの材料の探索及びその微細構造と触媒特性の関係を調べる予備実験として、種々の微細構造を有するペーストを作製し、ディスペンサを用いて基板上に触媒の微細パターンを形成した。

【0028】

(1) 触媒用粉末及びペースト材料の調製

市販の塩化白金、塩化パラジウムの水溶液を作り、直接、酸化物の粉末と混せて、これを加熱乾燥することで出発原料の触媒用粉末を調製した。この粉末を、テルピネオールとエチルセルロースで作ったビーグルと混合し、ペースト状の機能性材料を調製した。

【0029】

(2) ディスペンサによる微細パターン形成

素子の所定の位置に、ディスペンサを用いて触媒を塗布し、300°Cで1時間加熱して触媒を作製した。触媒の大きさは、直径約0.5~2.0mmの円形、又は幅0.5~1.5mmの正方形のパターンとして形成した。

【0030】

パターンの大きさは、吐出ノズルの内径で制限されるが、実際のパターン形成においては、吐出量、吐出圧力、基板との距離等のバラメータに大きく依存する。ディスペンサでペーストを塗布するとき、空気圧が高いほど勢いよくペーストが出てくるため、太い線ができる、終点ではより太くなる。よりきれいで細い線を塗布するためには、例えは、粘度が約3000cPのペースト原料を用いた場合、0.05MPa以下の空気圧でペーストの勢いをある程度抑えるとともに、塗布する基板と注入針の先端の間隔は0.03mm以下でペーストを塗布することで微細パターンを形成できることが分かった。

【0031】

(3) 印刷によるパターン形成

また、比較のため、更に、触媒特性の評価のために、同じペーストをシリコン基板に印刷して触媒パターンを作製し、その発熱特性を調べた。即ち、シリコン基板に、触媒ペーストを印刷し、400°Cで1時間焼結することによって触媒厚膜を作製した。このセラミックス触媒と市販の貴金属触媒ペーストの性能も比較した。両方とも印刷機でシリコン基板に印刷した。更に、市販の白金触媒で、ガラス成分のフリットを含まない白金ペーストを検討した。例えは、田中貴金属製のTR707、1200°C焼成で、多孔質膜が形成可能であり、ガスセンサ、燃料電池等に適していた。

【0032】

印刷されたセラミックス触媒とスパッタ蒸着で作製した触媒は、100°C以上の温度ではほぼ同じ発熱特性を示したが、50°C以下からスパッタ蒸着で作製した触媒の発熱量は著しく減り、室温付近では殆ど発熱しなかった反面、セラミックス触媒は、室温付近でも効率よく触媒反応を起こし、発熱特性も良好であった。基板への熱伝導にも影響されるが、セラミックス触媒の場合、100°Cと比べ、半分以上の発熱を示した。

【実施例2】

【0033】

熱電発電素子及び熱電式ガスセンサ素子において、触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレンの上にディスペンサを用いて触媒の微細パターンを形成してマイクロ素子を作製した。メンブレン構造を有する熱電発電素子及び熱電式ガスセンサ素子は、図2、図3及び図4に示したものである。熱電発電素子は、マイクロヒータ構造が無いが、基本的には、図4のセンサ素子と同じであり、作製プロセスも同じである。但し、図2、図3に示した熱電発電素子は、熱電対の直列した熱電堆となって、より電圧を大きくし、発電効率を高めた設計のものである。マイクロ熱電式ガスセンサ素子の作製プロセスは、本発明者らによる先の特許出願（特願2004-075982）で詳細に記述されているように、基本的には、基板に熱遮蔽のためのメンブレンを形成する工程、このメンブレン上に熱伝変換材料膜パターン、ヒータパターン、配線パターン、及び触媒材料パターンを形成する工程から構成した。

【実施例3】

【0034】

本実施例では、実施例1及び実施例2で作製したガス検出センサのガス応答特性を調べた。混合ガス流量は100ml/minであった。被検出ガスとして、水素を含む空気混合ガスを使用した。60秒で混合ガスを流し始め、300秒で空気を流した。素子の上にガスが流れると、触媒の温度は上昇し始め、同時に高温部から低温部に熱流が流れ、温度

勾配が発生し、ある時間が経過した後に温度差は一定になり、出力電圧は安定したDC電圧を出力した。

【0035】

比較のために、図5に、スパッタ蒸着で作製した白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温から120°Cまでの応答特性を示す。メタルマスクを用いてメンブレン上だけに薄膜触媒を蒸着するプロセスも作業効率が低いこと、また、図に示したように、温度上昇も高くなく、その結果、温度差が低くなるため、高い電圧が得られないこと、特に、室温付近の低温では、触媒活性が低く、安定した触媒燃焼特性を維持するためには、100°C付近に触媒を加熱しなければならないこと、等の問題があった。

【0036】

図6に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温での応答特性を示す。室温付近の25°Cにおいて、約40°C以上の温度上昇が発生し、素子上に温度差として計測することができる事が分かった。また、この温度差を、電圧信号に熱電変換した信号が、電圧出力として確認できることが分かった。

【0037】

図7に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ素子の水素濃度と信号電圧の関係を示す。動作温度は大気中の水分等の影響を防げるため、100°Cにした。ガス濃度と出力電圧は直線的な関係を示しながら0.5ppm以下の低濃度から5%以上の高濃度まで、5桁の広い範囲の濃度を正確に検知することができた。

【実施例4】

【0038】

触媒からの発熱エネルギーが周辺に伝わらないように、熱伝導の低いメンブレンの上に触媒を形成し、その温度差を用いて熱電変換することで発電する熱電発電素子を図2-3に示した。この実施例では、ディスペンサを用いて触媒パターンを形成したマイクロ熱電発電素子の発電特性を調べた。

【0039】

図8に、ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ触媒熱電発電素子の室温での発電特性を示す。触媒形状を高い精度で制御することでガス応答（燃焼）特性が大きく依存する。左は塗布精度が低く、形状が不均一なもの、右は最適構造に近い形状で形成されたものを示す。

【0040】

触媒パターンをメンブレンだけに限定して形成することで、温度差を最大限にすることが重要であるが、その形状精度に寄って、その特性が大きく変わる。図8に示したように、触媒形状によって、発熱による電圧の線形成が大きく変わる。高い精度で形成した触媒パターンの素子（右）では、より低い濃度の燃料ガス濃度でも安定した電圧が得られる。

【0041】

混合ガス流量は100又は200ml/minで評価した。被検出ガスとして、水素を含む空気混合ガス、水素濃度1%、3%を使用した。図7に示したように、室温で、60秒で混合ガスを流し始め、300秒で空気流に切り替え、その応答特性を調べたところ、室温からでも安定した反応が得られた。熱電発電素子の場合、ディスペンサで微細パターンを形成した触媒を用いることで、低温での触媒活性が高く、加熱しなくても効率よく発電することができる。

【0042】

従来報告された発電素子では、ヒータで触媒を暖めて触媒反応を起こした（例えば、Schaevitz, S. B., et. al., "A MEMS Thermoelectric Generator", in Proc. 11th International Conference on Solid State Sensors and Actuators Transducers '01/Euroensors XV Vol. 1 30-33, edited by Obermeier, E., Springer, Munich, Germany, 2001）。本発明では、最適化された触媒性能を持つ触媒材料を直接マイクロ素子に集積化できるディスペンサによるパターン形成技術を活用することで、室温でも十分に触媒反応が起きる、加熱機構を必要としないマイクロ発電素子を作ることができた。

【0043】

表1に、ディスペンサを用いて、メンブレンの裏面（下面）に触媒の微細パターンを形成した場合と、表面（上面）に形成した発電器において、触媒混合ガス流量100、200 ccm、水素濃度1、3%に対して発電量を評価した結果を示す。素子は、図3のものを用いた。この素子から、水素濃度3%、流量200ccmの条件で最大発電量約0.33 μWが得られた。

【0044】

【表1】

マイクロ熱電発電素子の発電特性

	H2/Air flow	抵抗 /kΩ	起電力 ΔV _s / mV	触媒温度上昇 ΔT _A / C	温度差 ΔT _{A-B} / C	発電力 P/nW
裏面	1% 100ccm	67.8	15.020	9.17	8.170	0.832
	3% 200ccm	67.7	117.850	31.13	17.000	51.287
表面	1% 100ccm	79.9	13.370	4.31	3.210	0.559
	1% 200ccm	79.9	21.540	7.23	5.570	1.452
	3% 200ccm	30.8	201.00	38.35	20.730	327.9

【実施例5】

【0045】

半導体材料をディスペンサで形成することで、その材料がもつ性能を活かして、マイクロガスセンサのガス検出材として適用した。半導体材料は、市販の酸化スズ粉末 (Aldrich Tin Oxide nanopowder 54967-25G) を用いた。これは、ナノサイズの微粒子で、且つその結晶性が高いことで、可燃性ガスに適していた。

【0046】

(1) ペースト作製

この粉末を、テルピネオールとエチルセルロースで作ったビーグルと混合し、ペースト状の機能性材料を調製した。粘度が高い場合、例えば、粉末：ビーグル = 1 : 4 の比で 10000 cPs 程度、エタノールを添加して粘度調整を行った。およそ、5% エタノール添加で、粘度は 3000 cPs まで減少した。10% のエタノール添加で、粘度は 1000 cPs 程度まで減少した。

【0047】

(2) マイクロセンサへの集積

センサプラットフォームは、SiGe プロセスを抜いた熱電式マイクロセンサを用いた。ディスペンサを用いて、2つの白金ラインの間に SiGe パターンの代わりに酸化スズのペーストを塗布して、酸化スズマイクロ素子を作製した。

【0048】

(3) ガス応答特性評価

マイクロヒータで半導体パターンを加熱しながら、エアーと 1% 水素 / エアーを切り替えて流した時の酸化スズパターンの抵抗変化を評価した。100°C の加熱条件で、図9に示したような結果が得られた。水素ガスに対する感度（抵抗変化）は、ドープしない酸化スズセラミックスセンサの感度とほぼ同じであった。しかし、通常のセラミックスセンサと比べて、優れた性能としては、100°C という低温でも応答速度が速いことであった。特に、回復が 1 分ほどと、通常のセラミックスセンサの 1 時間と比べて飛躍的に改善できた。

【産業上の利用可能性】

【0049】

以上詳述した通り、本発明は、可燃性ガスと反応する材料の微細パターンをディスペンサにより作製する微細パターン形成方法に係るものであり、本発明により、幅広い粘度の原料を利用することが可能であり、圧力及び衝撃に弱い構造の上にも微細パターンを形成できる。基板表面形状に凹凸があっても、特定部分に機能性材料の微細パターン形成できるので、この方法を用いて、可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を利用する熱電式ガスセンサ又は熱電発電器素子の触媒形成が可能である。優れた性能の触媒をそのまま微細パターンとして形成することで、素子の一部としての触媒性能を画期的に向上させることができる。触媒反応が活発に行われる温度を室温以下とし、触媒反応を活性化するための加熱を不要とした、新しいガスセンサ素子又は熱電発電器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

- 【図1】平滑でない凹凸面の谷底にパターン形成するイメージ図を示す。
- 【図2】マイクロ触媒熱電発電素子の構造を示す。
- 【図3】マイクロ触媒熱電発電素子の上面図を示す。
- 【図4】マイクロ熱電式ガスセンサの断面図を示す。
- 【図5】スパッタ蒸着で作製した白金触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温から120°Cまでの応答特性を示す。

【図6】ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサの室温での応答特性を示す。

【図7】ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ熱電式ガスセンサ素子の応答特性を示す。極めて薄い濃度の可燃性ガスでも安定した出力が得られる。

【図8】ディスペンサで形成した触媒を用いたマイクロ触媒熱電発電素子の発電特性を示す。触媒形状を高い精度で制御することでガス応答（燃焼）特性が大きく依存する。左は塗布精度が低く、形状が不均一なものであり、右は最適構造に近い形状で形成されたものである。

【図9】ディスペンサで形成した半導体を用いたマイクロガスセンサの応答特性を示す。

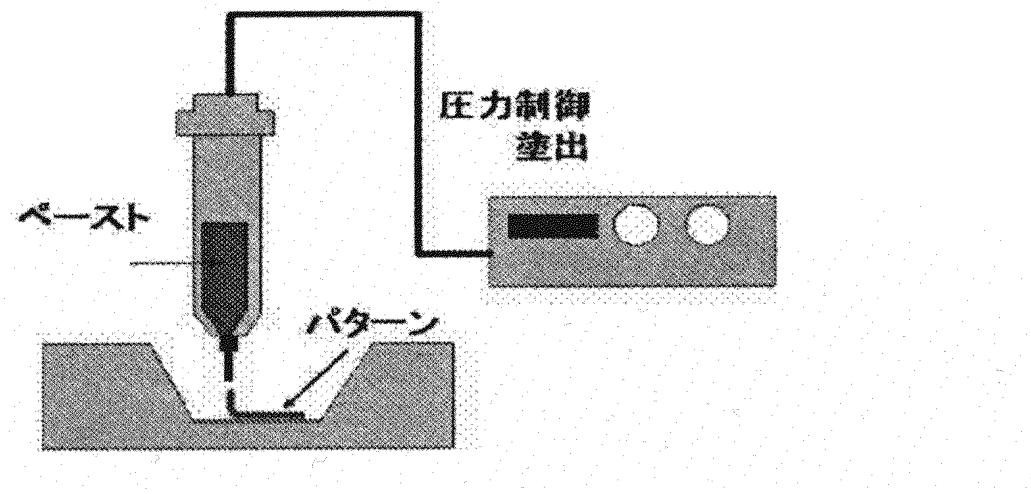
【符号の説明】

【0051】

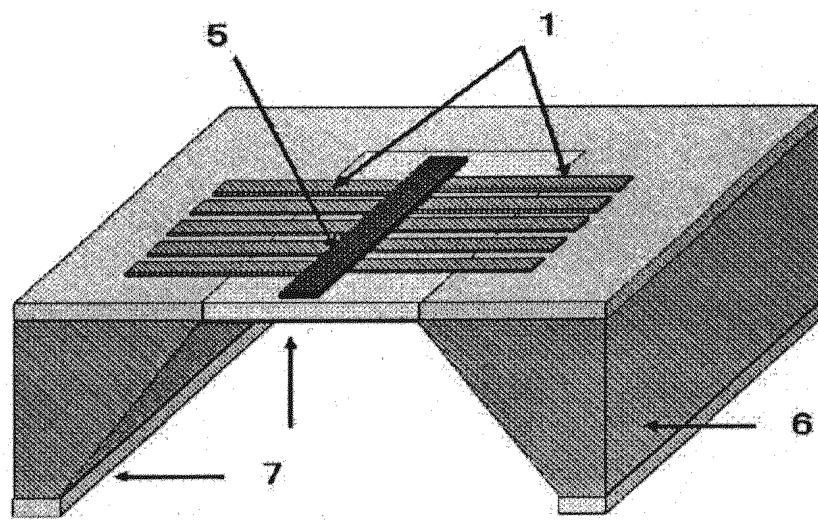
- 1 热電変換材料膜
- 2 ヒータ
- 3 絶縁層
- 4 電極・配線
- 5 触媒パターン
- 6 シリコン基板
- 7 a 窒化物・酸化物の多層膜
- 7 b 窒化物・酸化物の多層膜
- 8 メンブレン

【書類名】図面

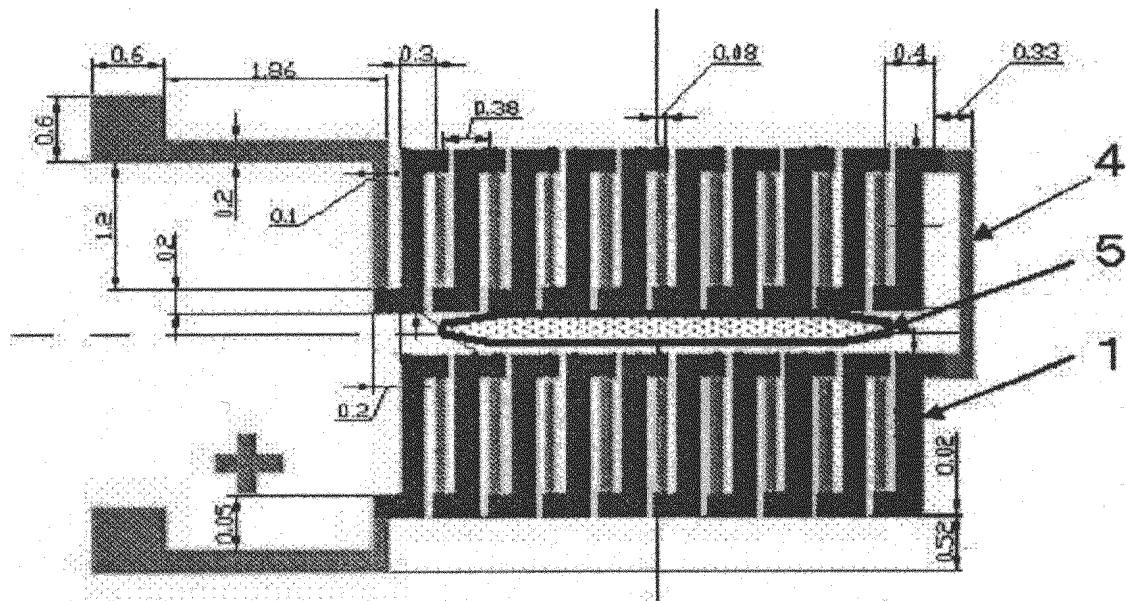
【図 1】



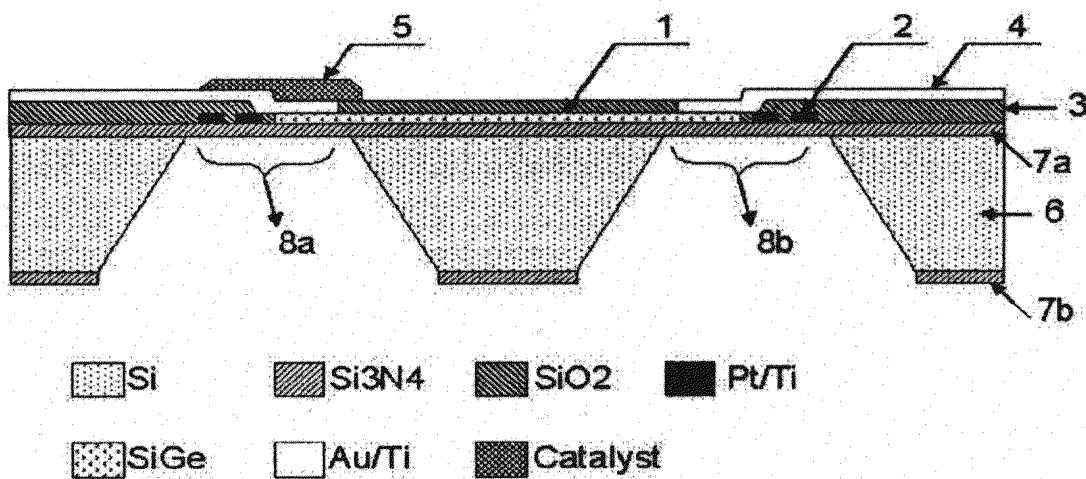
【図 2】



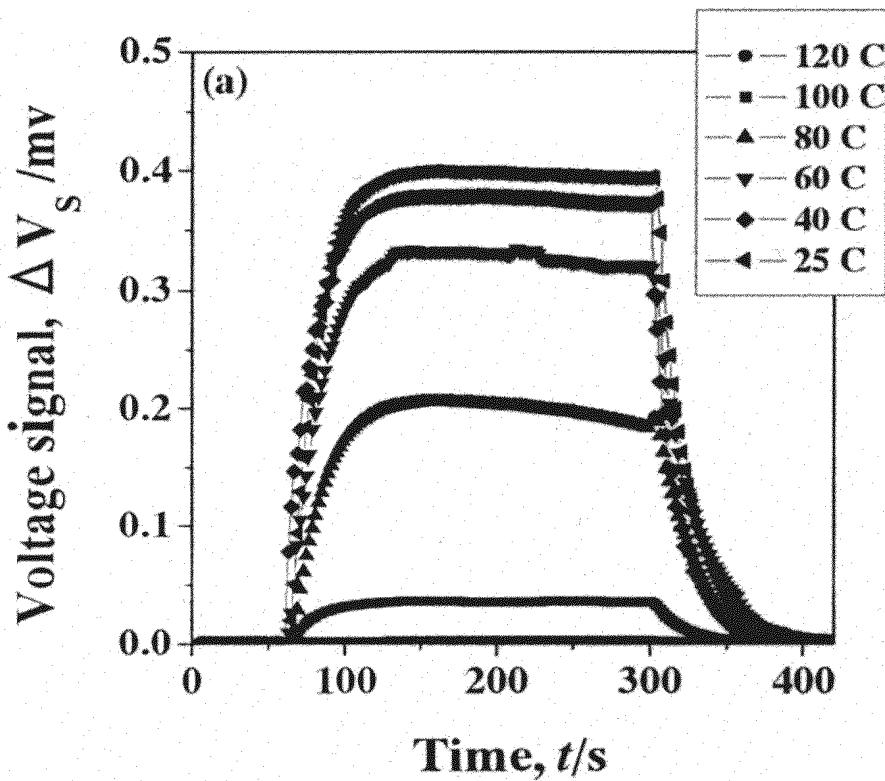
【図 3】



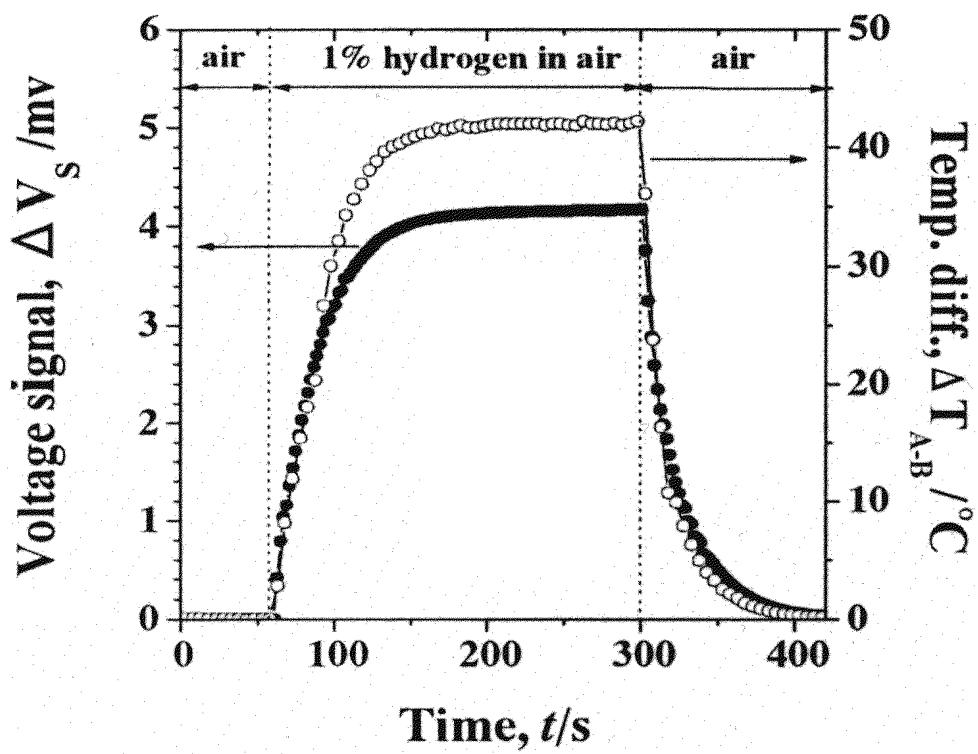
【図 4】



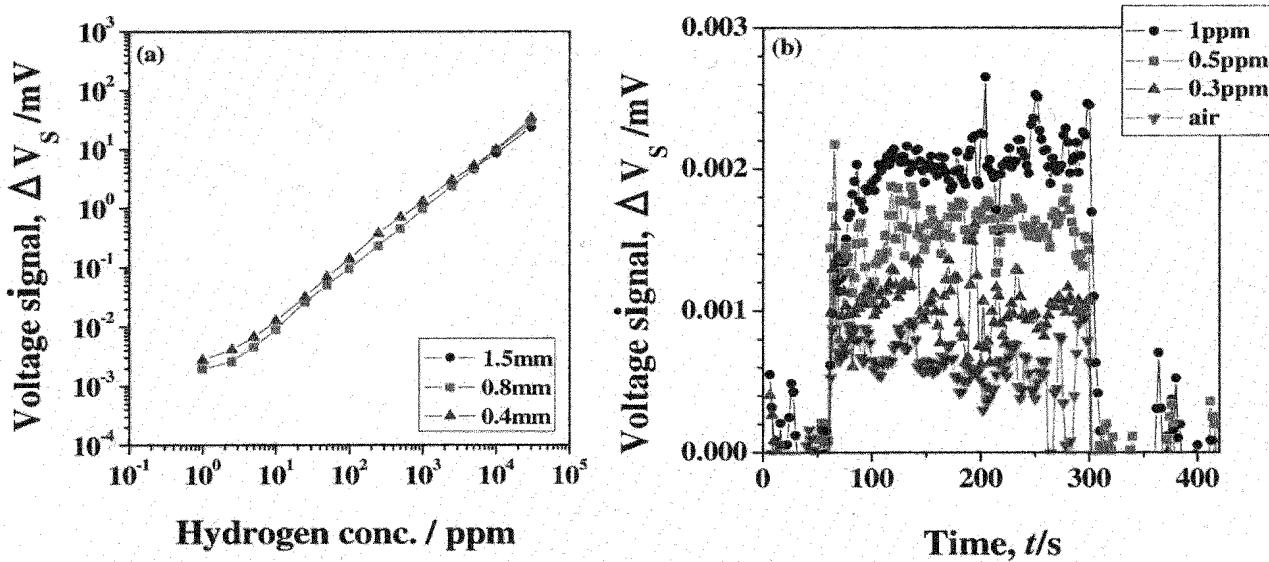
【図 5】



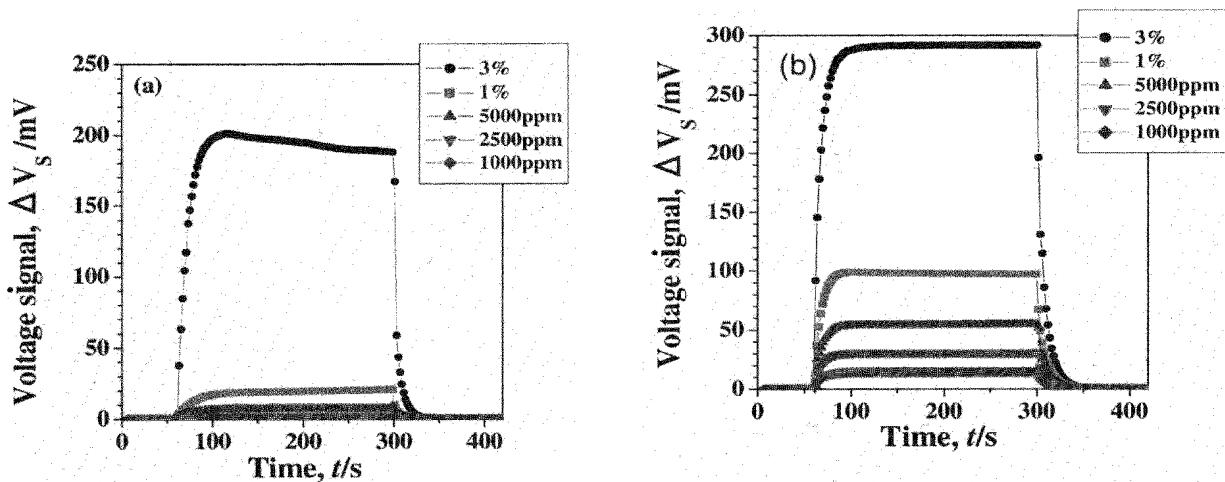
【図 6】



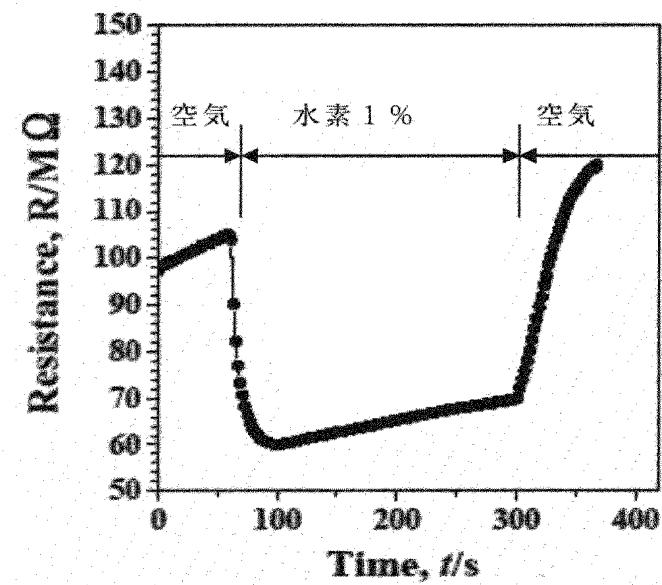
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】機能性材料の微細パターン形成方法等を提供する。

【解決手段】可燃性ガスと触媒材との触媒反応による発熱を検出信号として検出するガスセンサ又は熱を電気に変換する熱電発電器において、触媒又は抵抗体の原料の機能性材料を、その微細構造を制御して設計、調製し、ディスペンサを3次元的に移動させながら、触媒又は抵抗体の原料を吐出させることにより、基板上の所定の位置に、所定のパターンで塗布し、それによって、機能性材料の主成分である粒子の形状及び分布状態を含む微細構造が制御されたままの状態で微細パターンを形成する、ことからなる上記微細パターン形成方法、及び該微細パターンを形成したガスセンサ及び熱電発電器。

【選択図】図2

出願人履歴

3 0 1 0 2 1 5 3 3

20010402

新規登録

5 0 3 0 6 3 7 6 6

東京都千代田区霞が関 1-3-1

独立行政法人産業技術総合研究所